Über

einige Halogen-Thiopyrine

und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Walter Cramer

aus Halle a. S.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1905.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meiner Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0095

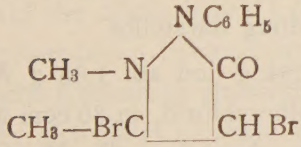
Einleitung.

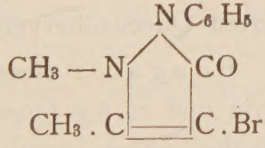
Die Einwirkung von Brom in wasserfreiem Chloroform auf Antipyrin ergab nach Knorr[1] ein Bromadditionsprodukt $C_{11} H_{12} N_2 O Br_2$.

$$C_{11} H_{13} N_2 O + Br_3 = HBr + C_{11} H_{12} N_2 OBr_2.$$

Diese Verbindung verlor bei der Berührung mit kaltem Wasser Bromwasserstoff und verwandelte sich glatt in ein prächtig krystallisierendes Monobromsubstitutionsprodukt:

$$C_{11} H_{12} N_2 OBr_2 - HBr = C_{11} H_{11} N_2 OBr.$$





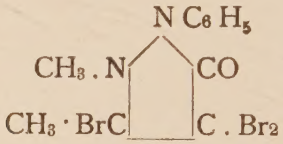
Diese Bromverbindung ist vollständig indifferent gegen salpetrige Säure oder Salpetersäure; das Brom ist substituierend in die Methingruppe eingetreten.

Fritsche[2] liess auf die gut gekühlte Lösung dieses Bromkörpers in Chloroform 1 Molekül Brom

1) Annal. 238, 206.
2) Inaug.-Diss. (Jena) Dresden, 1892.

einwirken. Er erhielt eine in goldgelben Blättchen krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{11}\,H_{11}\,N_2\,OBr_3.$$



Dieselbe war 1 Phenyl-2, 3-Dimethyl-3, 4-Tribrompyrazolidon, das wohl auch als Tribromantipyrin bezeichnet wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung wurden glatt 2 Bromatome abgespalten, und das 4 Bromantipyrin blieb zurück, während bei der Behandlung des Tribromantipyrins mit konzentrierter schwefliger Säure Antipyrin erhalten wurde.

Eine Jodverbindung des Antipyrins stellte J. Bougault[1] her. Derselbe behandelte eine Antipyrinlösung mit Jod bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid. Es fiel sofort ein Niederschlag aus, der ein Gemisch von Jodantipyrin und einer komplizierten Quecksilberverbindung darstellte.

Bougault liess 2,54 g Jod auf 1,88 g Antipyrin und ca. 5 g Quecksilberchlorid, in 30 ccm 95 % Alkohol gelöst, einwirken. Nachdem die Mischung längere Zeit auf 70—80° erwärmt war, fiel beim Erkalten eine weisse Krystallmasse aus. Die Reaktion ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$4\,C_{11}\,H_{12}\,N_2\,O + 4\,J_2 + n\,Hg\,Cl_2$$
$$= Hg\,J_2 + 2\,H\,Cl + (n-3)\,Hg\,Cl_2$$
$$+ (C_{11}\,H_{11}\,J\,NO_2)_4 . Hg\,Cl_2 . Hg\,J_2 . 2\,H\,Cl.$$

---

1) Chem. Zentralblatt 1900, 507.

Bei Anwendung von weniger Quecksilberchlorid:

$$4\ C_{11}H_{12}N_2O + 4\ J_2 + 2\ HgCl_2 = 2\ HCl + 2\ [(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 . HgJ_2 . HCl].$$

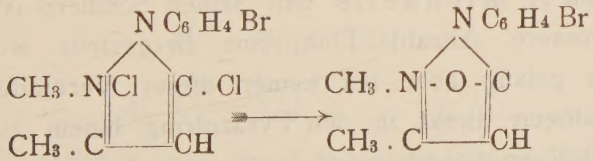
Es folgt hieraus, dass bei der Einwirkung von Jod auf Antipyrin in Gegenwart von $HgCl_2$ zuerst ein Molekül Jod addiert, dann ein Molekül Jodwasserstoff unter Bildung von Monojodantipyrin abspalten wird.

Durch Behandeln der angegebenen Verbindung

$$[C_{11}H_{11}JNO_2]_4 . HgCl_2 . HgJ_2 . 2\ HCl$$

mit einer Lösung von Jodkalium, welche er vorher durch Soda alkalisch gemacht hatte, erhielt Bougault das Jodantipyrin in reinem Zustand. Dieselbe Verbindung erhielt er auch bei der Einwirkung von Jod auf eine wässrige Lösung des Antipyrins bei Gegenwart von Natriumacetat.

Das Jodantipyrin ist durch seine grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. — Ein p. Bromantipyrin erhielten A. Michaelis und G. Schwabe,[1] indem sie auf die alkoholische Lösung des Chlor oder Jodmethylates des p. Bromphenyl-5-chlorpyrazols eine alkoholische Kalilösung einwirken liessen. Beim Erwärmen bildete sich glatt Chlorkalium und das p. Bromantipyrin.



$$C_{11}H_{11}N_2Cl_2Br + 2\ KOH = 2\ KCl + H_2O + C_{11}H_{11}N_2OBr.$$

1) Ber. XXXIII, 2607.

Das überschüssige Kaliumhydroxyd wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd in Kaliumcarbonat übergeführt, das sich, als in Alkohol unlöslich, ausschied. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit heissem Toluol ausgezogen. Die in Nadeln sich abscheidende Bromverbindung wurde nach dem Abfiltrieren aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Dieses p. Bromantipyrin ist ein neutral reagierender Körper und zeigt dieselben Eigenschaften wie das Antipyrin: so wird seine Lösung von Eisenchlorid tiefrot gefärbt, auch bildet es leicht Salze. Von seinem Isomeren, dem Knorr-schen 4 Bromantipyrin,[1] unterscheidet es sich dadurch, dass es das Bromatom im Phenylrest enthält, daher gibt es mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit beim Ansäuern mit Essigsäure eine grüne Färbung, in konzentrierter Lösung einen grünen Niederschlag von Nitrosobromantipyrin, während sich die isomere 4 Bromverbindung, wie bereits angegeben, gegen salpetrige Säure vollkommen indifferent verhält.

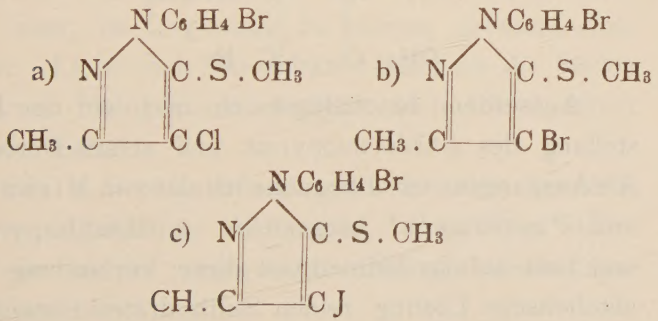
Im Gegensatze zu dem Antipyrin zeigt die demselben entsprechend konstituierte Verbindung, das Thiopyrin, diese Halogensubstitutionsfähigkeit nicht. Von A. Michaelis und seinen Schülern ist eine grössere Anzahl Thiopyrine hergestellt worden. Es gelang aber bei keiner dieser Verbindungen, Halogen direkt in den Pyrazolring hinein zu substituieren, sondern es trat nur Anlagerung des Halogenes ein. Selbst durch Erhitzen des Thiopyrins mit Phosphorpentachlorid im Rohr wurde nur An-

1) Annal. 238,

lagerung von Chlor erzielt. Die Konstitution der Anlagerungsprodukte entspricht derjenigen der Thiopyrinsalze: es sind wenig beständige Verbindungen, jedoch noch zersetzlicher sind die isomeren Umlagerungsprodukte der Thiopyrine, die Pseudothiopyrine. Dieselben sind schwach basische Verbindungen, welche gut krystallisierte Salze bilden. Enthalten sie in der 4 Stellung ein H-Atom, so kann dieses sehr leicht durch Halogen substituiert werden.

So stellten A. Michaelis und Besson[1] durch Bromierung des Pseudothiopyrins eine in der 4 Stellung substituierte Bromverbindung dar, welche messbare Krystalle lieferte.

Es gelang mir, wie in nachfolgender Abhandlung beschrieben, von dem p. Brompseudothiopyrin, welches ebenfalls in der 4 Stellung ein H-Atom enthält, das 4-Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsprodukt zu erhalten.



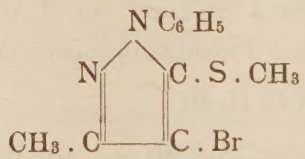
Die 4-Brom- und die 4-Jodverbindung bilden schöne, messbare Tafeln, resp. Nadeln, während die 4-Chlorverbindung ein dickes, gelbes Öl darstellt.

---

1) Annal. 331.

Wie bereits erwähnt, lässt sich Halogen in Thiopyrine nicht direkt einführen. Um solche Substitutionsprodukte darzustellen, ist man daher gezwungen, von halogenierten Pyrazolen auszugehen und diese dann in Gestalt von Jod- oder Chlormethylaten durch Einwirkung von Sulfhydrat weiter auf Thiopyrine zu verarbeiten.

A. Michaelis und Bindewald[1] hatten durch Einwirkung von Kalisulfhydrat auf das Jodmethylat des 4-Brom-5-Chlorpyrazols das 4-Bromthiopyrin erhalten. Durch direkte Umlagerung dieser Verbindung im Vakuum erhielt ich ein in der 4 Stellung bromiertes Pseudothiopyrin, welches sich mit dem von Michaelis und Besson erhaltenen, bereits erwähnten 4 Brompseudothiopyrin indentisch erwies.

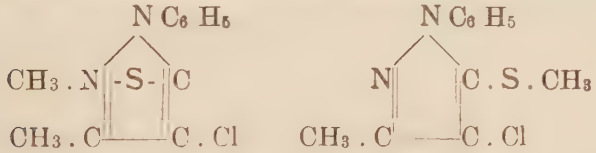


Ausserdem beschäftigte ich mich mit der Darstellung des 4-Chlorthiopyrins und seiner Derivate. Als Ausgangsmaterial benutzte ich das von Michaelis und Pasternack[2] hergestellte 4, 5-Dichlorpyrazol und liess auf das Jodmethylat dieser Verbindung eine alkoholische Lösung reinen Sulfhydrates einwirken. Ich erhielt das 4-Chlorthiopyrin in grossen, glänzenden Nadeln. Diese Verbindung verhält sich gegen die verschiedensten Reagentien, wie das eigentliche

1) Ber. XXXIII, 2873.
2) Ber. XXXII, 2398,

Thiopyrin. Sie bildet leicht ein Doppelsalz mit Platinchlorid, addiert Halogenalkyle, lässt sich zu einem gut krystallisierenden Trioxyd oxydieren und gibt mit schwefliger Säure das bekannte Additionsprodukt.

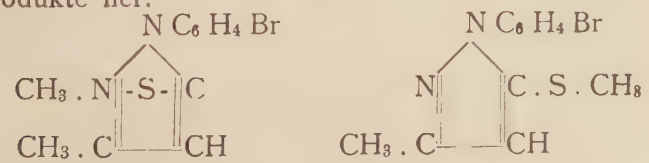
Ihr Isomeres, das 4-Chlorpseudothiopyrin, ist auch ein sehr reaktionsfähiger Körper.



Durch Einwirkung einer Sulfhydratlösung auf das von A. Michaelis und Schwabe[1] dargestellte Jodmethylat des p. Brom-5-chlorpyrazols erhielt ich das p. Bromthiopyrin.

Diese Verbindung krystallisiert in grossen Nadeln. An Schwerlöslichkeit in Wasser oder Alkohol steht es dem 4-Chlor- oder 4-Bromthiopyrin nicht nach, gibt aber, im Gegensatz zu diesen, grössere Ausbeute. Es ist auch eine stärkere Base, als die beiden anderen Halogenverbindungen und bildet daher leichter Salze.

Das p. Brompseudothiopyrin ist eine ebenfalls sehr reaktionsfähige Verbindung. Von dieser stellte ich die bereits angegebenen Halogensubstitutionsprodukte her.



1) Ber. XXXIII, 2607.

Wie nachstehende Abhandlung zeigt, verhalten sich die halogenierten Thiopyrine in bezug auf Löslichkeit, Salzbildung und Umlagerungsprodukte untereinander ziemlich analog.

Es sei noch erwähnt, dass von den, den Pseudothiopyrinen isomeren Oxyäthyl- oder Oxymethylpyrazolen bis jetzt noch keine Halogensubstitutionsprodukte erhalten sind.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für das Monochlorthiopyrin diente mir das Dichlorpyrazol, welches Michaelis und Pasternack[1] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das gewöhnliche Chlorpyrazol erhielten.

Sie erhitzten genau molekulare Mengen von Phosphorpentachlorid und Chlorpyrazol im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 120°. Das Dichlorpyrazol krystallisierte beim Erkalten sehr schnell in grossen weissen Nadeln. Zur Beseitigung des überschüssigen, unverändert gebliebenen Phosphorpentachlorides behandelten sie die harte Krystallmasse mit viel kaltem Wasser. Das Pyrazol schmolz durch die auftretende Reaktionswärme zu einem gelben Öl, welches im Wasser bald erstarrte, während sich aus dem Pentachlorid und Wasser Phosphorsäure bildete. Die erhaltene Krystallmasse wurde nach dem Abfiltrieren bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und darauf in heissem Alkohol gelöst. Das 4, 5-Dichlorpyrazol krystallisierte, je nach der Konzentration der alkoholischen Lösung, in weissen Nadeln oder Tafeln aus, welche den Schmelzpunkt 55° zeigten.

1) Ber. XXXII, II. 2410.

Auf dieses Pyrazol liessen Michaelis und Pasternack Jodmethyl im Überschuss bei 110° im Rohr einwirken. Es entstand eine in weissen Nadeln krystallisierende Verbindung, welche ein Jodmethylat darstellte, in dem das Chlor der 5-Stellung durch Jod ersetzt war. Es zeigte den Schmelzpunkt 229°.

Wegen der geringen Löslichkeit des Jodmethylates in Wasser und Alkohol und der dadurch bedingten schwierigen Verarbeitung auf das darzustellende Chlorthiopyrin versuchte ich, das Chlor in der 5-Stellung zu erhalten. Es lag die Möglichkeit vor, dass vielleicht dann das gebildete Jodmethylat eine grössere Löslichkeit zeigen würde. Der Versuch ergab jedoch, dass immer nur ein Jodmethylat mit dem zweiten Jod in der 5-Stellung entstand, gleichviel, ob ich das Dichlorpyrazol mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol auf verschieden hohe Temperaturen mit Jodmethyl erhitzte.

Dieses Jodmethylat erweist sich in allen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig schwer löslich, dagegen in Äther, wie alle Jodmethylate, vollkommen unlöslich. Aus seinen Lösungen fällt das Methylat in grossen, aus Nädelchen zusammengesetzten Flocken aus. In schön ausgebildeten Nadeln erhält man es durch Fällen der alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Äther. Den Schmelzpunkt fand ich bei 229°.

Jodbestimmung.

0,1785 g Substanz ergaben 0,0918 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
2 J = 27,58 %	27,79 %.

Die Ausbeute an Jodmethylat war mässig, weil sich stets ein grosser Teil des Dichlorpyrazols nicht mit dem Jodmethyl verbindet. Das Methylat wird durch Ausziehen mit Äther vom Dichlorpyrazol befreit und kann dann direkt auf Thiopyrin verarbeitet werden.

Es blieb mir nun noch eine andere Möglichkeit, das schwer lösliche Jodmethylat in eine leicht lösliche Verbindung überzuführen und durch deren weitere Verarbeitung eventuell die Ausbeute an Thiopyrin zu steigern.

Zu diesem Zwecke brachte ich in die heisse, wässrige Lösung des Jodmethylates $1^1/_2$ Mòleküle frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber. Zur besseren Einwirkung der Silberverbindung und der dadurch erzielten reichlicheren Ausbeute am Chlormethylat kochte ich den Kolbeninhalt ca. 2 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des abgeschiedenen gelben Jodsilbers dampfte ich die wasserklare Lösung auf dem Wasserbade ein. Es hinterblieb ein gelatinöser, schmutzig weisser Rückstand, den ich unter Zusatz von Knochenkohle mit Wasser kochte. Aus der heiss filtrierten und ziemlich weit eingeengten Lösung schied sich nach längerem Stehen das Chlormethylat in weissen Nadeln ab. Besser ausgebildete Krystalle lassen sich beim Fällen der alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Äther erhalten. Das Chlormethylat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther; es schmilzt bei 206°.

Chlorbestimmung.

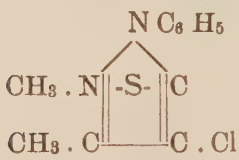
Das Chlor wurde direkt als Chlorsilber in wässriger Lösung gefällt.

0,1694 g Substanz ergaben 0,0670 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,62 %	9,78 %.

Die Ausbeute an Thiopyrin wurde durch Verarbeitung des Chlormethylates etwas besser.

1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-2, 5-thiopyrazol oder Monochlorthiopyrin.



Zur Darstellung löste ich das Chlor- oder Jodmethylat des Dichlorpyrazols in wasserfreiem Alkohol und liess darauf eine alkoholische Lösung chemisch reinen Kaliumsulfhydrates einwirken.

Die alkoholische Lösung färbte sich sofort gelbgrün, und die Farbe ging bei weiterem Zusatz von Sulfhydrat in dunkelgrün über, während sich anorganische Salze in reichlicher Menge ausschieden. Die Reaktion war beendet, sobald die Lösung deutlich alkalisch reagierte. Bei längerem Stehenlassen der Lösung an der Luft schied sich öfters Schwefel in Form grosser Nadeln ab.

Nach dem Erkalten filtrierte ich von den anorganischen Salzen ab, kochte dieselben mit Alkohol

aus und leitete zur Zerstörung des noch vorhandenen Sulfhydrates einen Strom getrockneten Kohlendioxyds in die Lösung, bis sie neutral reagierte. Durch das Dioxyd wurde das Sulfhydrat unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, ausserdem schieden sich grössere Mengen Kaliumcarbonat aus Nach dem Abfiltrieren und Ausziehen des Carbonates mit Alkohol wurde von dem Filtrat der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand, eine dunkelrote, harzige Masse, mehrmals mit Wasser unter Zusatz von Knochenkohle ausgekocht. Die heiss filtrierte Lösung trübte sich sofort, und nach einiger Zeit krystallisierte das Chlorthiopyrin aus.

Bei öfterem Darstellen des Thiopyrins fand ich, dass man zur schnellen Gewinnung desselben das schwer lösliche Jodmethylat des Dichlorpyrazols nicht zu lösen oder in das leicht lösliche Chlormethylat überzuführen braucht. Übergiesst man die Jodverbindung mit Alkohol, fügt unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff eine mit demselben Gase gesättigte, alkoholische Lösung von Sulfhydrat in kleinen Portionen nach und nach hinzu, so setzt sich das Jodmethylat vollständig mit dem Sulfhydrat um. Ein öfteres Erhitzen der Lösung am Rückflusskühler begünstigt die Reaktion. Die weitere Verarbeitung auf Thiopyrin erfolgt, wie bereits angegeben.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1799 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3655 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,34 %	55,41 %
H = 4,61 „	4,87 „

Stickstoffbestimmung.

0,1414 g Substanz lieferten bei 12° C unter 752,6 mm Druck 14,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,74 %	11,96 %.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,2124 g Substanz gaben 0,1270 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,88 %	14,79 %.

Schwefelbestimmung nach Carius im Rohr bei 250—300°.

Es gaben 0,2367 g Substanz 0,2368 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 1342 %	13,71 %.

Das Monochlorthiopyrin krystallisiert in grossen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 187°. Es ist schwer löslich in Wasser, Aceton, Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, dagegen, wie alle Thiopyrine, leicht öslich in Chloroform. Daher ist es zweckmässig, den nach dem Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Rückstand mit Chloroform auszuziehen. Nur das Thiopyrin geht in Lösung; die noch vorhandenen lanorganischen Salze bleiben unlöslich zurück.

Neutral reagierend, zeigt das Thiopyrin sehr schwach basische Eigenschaften. Die Salzbildung geht ziemlich schwierig vor sich. Das salzsaure Salz zersetzt sich sofort an der Luft. Die grossen, derben

Krystalle, welche ich durch Lösen des Thiopyrins in heisser, konzentrierter Salzsäure erhielt, verloren sofort an der Luft ihr glänzendes Äussere, färbten sich bald gelb und zeigten wieder den Schmelzpunkt des Thiopyrins 187°. Die Feuchtigkeit der Luft hatte das Salz in seine Componenten zerlegt.

Auch durch Anlagerung von Benzoylchlorid an das Thiopyrin gelang es mir nicht, eine analysierbare Verbindung zu erhalten. Liess ich auf die wasserfreie Benzollösung des Thiopyrins Benzoylchlorid einwirken, so entstand eine weisse, milchige Trübung. Es schied sich aber stets ein dickes, hellgelbes Öl aus, welches in der Kältemischung zwar ziemlich konsistent wurde, sich aber nicht in analysierbarer Form erhalten liess.

Gegen schweflige Säure verhält sich das Chlorthiopyrin, wie alle Thiopyrine. Es bildete sich das charakteristische, gelb gefärbte Anlagerungsprodukt, das aber, selbst im Exsikkator, sehr bald beträchtlichen Verlust an Schwefeldioxyd zeigte.

Durch Schwefelbestimmungen liess sich feststellen, dass die Verbindung nach zehnstündigem Liegen an der Luft statt der erforderlichen 21,1 % Schwefel nur einen Gehalt von 16,7 % hatte. Aus Alkohol erhielt ich stets das reine Chlorthiopyrin zurück.

Salze des Thiopyrins.

Wie schon angegeben, ist es schwer, einfache Salze dieser Verbindung zu erhalten. Dagegen bildet sich sehr leicht das

Platindoppelsalz.

$(C_{11}\,H_{11}\,N_2\,S\,Cl\,.\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4 + H_2\,O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich eine abgewogene Menge des Thiopyrins in verdünnter, reiner Salzsäure und versetzte dann tropfenweise mit einer 10% Platinchloridlösung. Es bildete sich ein flockiger, brauner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen wurde. Nach langem Trocknen auf Tonplatten im Exsikkator — da die Verbindung sehr hygroskopisch und zerfliesslich ist — erhielt ich ein rotgelbes Pulver, welches unter Zersetzung bei 190° schmolz. Das Platinsalz enthält ein Molekül Krystallwasser. Es ist in absolutem Alkohol schwer, dagegen leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Wasserbestimmung.

Das auf Tonplatten getrocknete Salz wurde schnell abgewogen und bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2346 g Substanz ergaben einen Verlust von 0,0044 g H_2O.

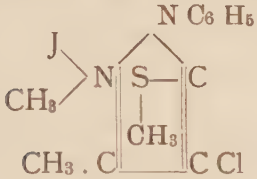
Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 1{,}98\,\%$	1,87 %.

Platinbestimmung.

0,1963 g Substanz gaben nach längerem Glühen 0,0436 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 21{,}99\,\%$	22,22 %.

Jodmethylat des Chlorthiopyrins.



Das Thiopyrin wurde mit wenig wasserfreiem Alkohol übergossen, dann Jodmethyl im Überschuss zugesezt und ca. $^3/_4$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Aus der Lösung krystallisierte die Verbindung nach Zusatz wasserfreien Äthers in grossen glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt 96° zeigten.

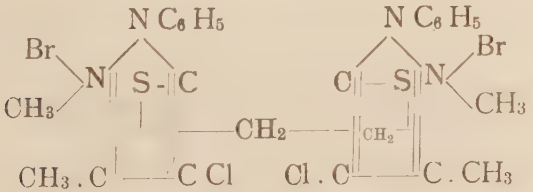
Das Methylat ist in Alkohol, Wasser, und Chloroform löslich, in Äther dagegen vollkommen unlöslich.

Jodbestimmung.

0,1642 g Substanz ergaben 0,1019 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,30 %	33,54 %

Anlagerung von Äthylenbromid an das Chlorthiopyrin



Ich erhitzte das Chlorthiopyrin mit etwas mehr als der berechneten Menge Äthylenbromid und etwas Methylalkohol ca. 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 110°. Beim Öffnen des Rohres war nur mässiger

Druck vorhanden. Der Rohrinhalt bestand aus einer weissen Krystallmasse. Dieselbe kochte ich zunächst mit Wasser; die entstandene Verbindung ging in Lösung, während das nicht umgesetzte Äthylenbromid in Form von Öltropfen ungelöst blieb und mittelst Scheidetrichters von der wässrigen Lösung getrennt werden konnte. Nach dem Eindampfen derselben hinterblieb eine harte Krystallmasse, welche ich in wenig absolutem Alkohol löste und dann mit wasserfreiem Äther versetzte. Nach einiger Zeit bildeten sich kleine Nadeln, die bei 220 ° zusammensinterten und bei 229 ° schmolzen.

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Choroform und Eisessig löslich, unlöslich in Äther.

Durch Analysen wurde festgestellt, dass 2 Thiopyrinringe an das Äthylen gebunden waren.

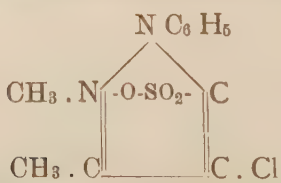
Brombestimmung.

Die wässrige Lösung der Verbindung wurde direkt mit Silbernitrat versetzt.

0,1437 g Substanz gaben 0,0819 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
2 Br = 24,06 %	24,25 %

1-Phenyl-4-Monochlorthiopyrintrioxyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung leitete ich in

die wässrige Lösung des Chlorthiopyrins einen Strom getrockneten Chlors ein, wobei sich die Lösung schwach gelbgrün färbte, ohne dass sich jedoch ein fester Körper ausschied. Man kann die Reaktion als beendet ansehen, sobald die Lösung mit Platinchlorid nicht mehr die charakteristische Fällung des Doppelsalzes liefert. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb ein dickes gelbgrünes Öl, welches beim nochmaligen Lösen in verdünntem Alkohol derbe, glänzende Krystalle lieferte. Der Schmelzpunkt lag bei 316 °, während sich die Verbindung bereits bei 260 ° schwärzte und bei 308 ° zusammensinterte. In Wasser ist das Trioxyd leichter löslich, als in Alkohol, es ist ein Oxydationsprodukt des Thiopyrins, indem 3 Sauerstoffatome in den Thiopyrinring eingetreten sind:

$$C_{11} H_{11} N_2 S + 3 H_2 O + 3 Cl_2 = 6 H Cl + C_{11} H_{11} N_2 SO_3.$$

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1642 g Trioxyd gaben 0,2769 g CO_2 und 0,0587 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,07 %	45,99 %
H = 3,84 „	3,97 „

Zu demselben Trioxyd gelangte ich bei dem Versuch, in den Phenylrest des Thiopyrins eine Nitrogruppe einzuführen. Beim Eintragen des Chlor-

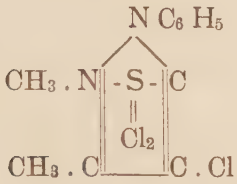
thiopyrins in rauchende Salpetersäure löste sich dasselbe unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Stickoxyden auf. Nach kurzem Stehenlassen goss ich die Lösung in kaltes Wasser. Es schied sich aber nicht die entsprechende Nitroverbindung aus, sondern die Lösung blieb klar und färbte sich schwach gelbgrün. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches weder im evakuierten Exsikkator, noch durch langes Stehenlassen in einer Kältemischung oder durch anhaltendes Reiben mit dem Glasstab fest wurde. Es löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, liess sich aber nicht im festen Zustand erhalten. Um die hartnäckig anhaftende Salpetersäure zu entfernen, wurde das Öl mehrmals mit Wasser behandelt und dann wieder eingedampft. Endlich gelang es mir durch Übergiessen mit wenig Wasser und anhaltendes Reiben mit einem Glasstab, die Verbindung in ziemlich festem Zustande zu erhalten. Nach längerem Trocknen auf Tonplatten im evakuierten Exsikkator hinterblieb ein hellgelbes Pulver, welches aus Alkohol sehr träge in derben Krystallen sich ausschied. Durch Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmungen wurde festgestellt, dass sich das Trioxyd des Chlorthiopyrins anstatt der erwarteten Nitroverbindung gebildet hatte.

Stickstoffbestimmung.

Es gaben 0,1571 g Substanz bei 12° C und 763 mm Barometerstand 13,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,77 %	9,93 %

Dichlorid des Chlorthiopyrins.



In die Lösung des Thiopyrins in wasserfreiem Chloroform wurde ein Strom trocknen Chlors geleitet; hierbei färbte sich die Flüssigkeit grün. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein dickes, gelbrotes Öl; dasselbe löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, wurde aber nicht fest.

Wegen des schwer zu beseitigenden, anhaftenden Chloroforms bewahrte ich das Öl längere Zeit im evakuierten Exsikkator über Paraffin auf. Es ging dann in eine zähe, sirupähnliche Masse über, welche aber an der Luft sofort wieder flüssig wurde.

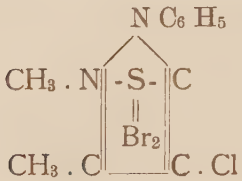
Chlorbestimmung.

Zur Ausführung der Analyse brachte ich einen Teil des Öles in ein gewogenes Gläschen, saugte im Vakuumexsikkator ab, wog das Gläschen wieder und brachte es dann sofort in ein Einschmelzrohr.

0,2554 g Substanz gaben 0,3518 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
3 Cl = 34,40 %	34,08 %

Dibromid des Chlorthiopyrins.



Zu einer wasserfreien Chloroformlösung des Thiopyrins liess ich unter Kühlung mittelst eines Tropftrichters nach und nach eine Lösung von Brom in Chloroform zufliessen. Es trat eine Bräunung ein, und es schied sich aus der Lösung bald ein dunkelrotes Öl ab. Nach dem Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit rieb ich das erhaltene Öl längere Zeit mit dem Glasstabe; es wurde zwar konsistenter, aber nicht fest, auch nicht in einer Kältemischung. In einem evakuierten Exsikkator über Paraffin blähte sich das Öl unter dem Verdunsten des anhaftenden Chloroforms zu einer dunkelroten, dicken, harzigen Masse auf, welche nochmals auf Tonteller in den Exsikkator gebracht, fest wurde und sich dann zu einem rotgelben Pulver zerreiben liess. Dasselbe löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. An der Luft zerfliesst das Dibromid zu einer harzigen Masse. Bei 124° sintert die Verbindung zusammen und schmilzt bei 126° unter Zersetzung.

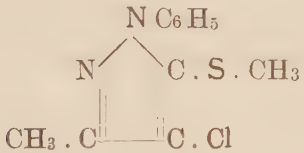
Brombestimmung.

Sämtliches Brom ist in der Verbindung nur lose gebunden, sodass es in wässriger Lösung durch Silbernitrat vollkommen fällbar ist.

0,1827 g Dibromid gaben 0,1749 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
2 Br = 40,15 %	40,74 %

1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-5-thiomethylpyrazol oder Pseudochlorthiopyrin.



Destilliert man das Jodmethylat des Chlorthiopyrins im Vakuum, so geht bei 188° C und einem Druck von 20 mm ein Öl über, das anfangs dunkelrot, dann hellgelb gefärbt ist. Beim nochmaligen Destillieren liefert es die reine Verbindung, welche unter einem Druck von 19 mm bei 185° destilliert.

Dieselbe löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, ist aber in Wasser vollkommen unlöslich. Beim langen Stehen wird der Pseudokörper ziemlich fest und schmilzt bei Handwärme.

Die Bildung aus dem Jodmethylat geht unter Abspaltung von Jodmethyl vor sich:

$$C_{12} H_{14} N_2 Cl S J = CH_3 J + C_{11} H_{11} N_2 Cl S.$$

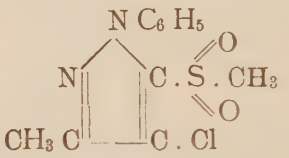
Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Destillieren des Chlorthiopyrins für sich im Vakuum durch direkte Umlagerung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1851 g Substanz gaben 0,3759 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,34 %	55,38 %
H = 4,61 „	4,75 „

1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-5-Dioxythiomethylpyrazol oder Sulfon des Pseudochlorthiopyrins.



Diese Verbindung wurde hergestellt durch Oxydation des vorstehend beschriebenen Thiomethylpyrazols in Eisessiglösung mittelst Kaliumpermanganat.

Zur Ausführung derselben wurde der in Eisessig gelöste Pseudokörper nach Zugabe von etwas Wasser mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Permanganat versetzt.

Die Oxydation war beendet, wenn die zuerst braune Farbe der essigsauren Lösung in eine bleibende, violette übergegangen war. Nachdem die Lösung reichlich mit Wasser verdünnt und ca. 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt war, wurde von den ausgeschiedenen, schwarzbraunen Manganoxyden abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrates schied sich das Sulfon ziemlich quantitativ ab. Die erhaltene Verbindung wurde abfiltriert und nach gutem Aus-

waschen aus Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig umkrystallisiert.

Das Dioxythiomethylpyrazol bildet perlmutterglänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 152° schmelzen. Da es in Wasser ziemlich schwer löslich ist, empfiehlt es sich, das abfiltrierte Mangansuperoxyd noch einmal mit Wasser auszukochen.

Stickstoffbestimmung.

0,1549 g Sulfon gaben bei 15° C und 758 mm Barometerstand 13,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,35 %	10,48 %

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1415 g Substanz lieferten 0,0758 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,12 %	13,25 %

Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-2, 5-Thiopyrazol oder das 4-Bromthiopyrin.

A. Michaelis und Besson[1] hatten durch Umlagerung des von A. Michaelis und Bindewald[2] dargestellten Thiopyrins das 1-Phenyl-3-methyl-5-Thiomethylpyrazol und durch Einwirkung von Brom auf diesen Körper eine wohl charakterisierte Verbindung erhalten, welche das Brom in der 4 Stellung enthielt. Dieselbe krystallisiert in grossen messbaren Krystallen. Es fiel mir nun die Aufgabe zu, das von A. Michaelis und Bindewald[2] dargestellte 4-Bromthiopyrin umzulagern,

1) Annal. 331.
2) Ber. XXXIII, 2873.

um dadurch die Konstitution des Bessonschen Brompseudokörpers zu beweisen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das von A. Michaelis und Pasternack[1] erhaltene 4-Brom-5-Chlorpyrazol dar, indem ich das 5.Chlorpyrazol in Petroläther löste und dann auf die Lösung Brom im Überschuss einwirken liess. Anstatt Petroläther kann mit noch besserem Erfolg Eisessig benutzt werden. Das sich ziemlich schnell ausscheidende Öl erstarrte am Schluss der Reaktion zu einer festen, gelbgefärbten Krystallmasse. Die Einwirkung des Broms geht sehr stürmisch vor sich, sodass man dasselbe am besten nach und nach in kleinen Portionen hinzugibt. Neben dem Monobromid bildete sich in grosser Menge ein Perbromid. Zur Entfernung desselben kochte ich die Krystallmasse mit verdünnter Natronlauge oder besser mit Sodalösung. Das Monobromid schied sich in gelben Öltropfen ab, welche aber bald erstarrten und durch Dekantieren der überstehenden Lauge von dieser befreit wurden. Den Rückstand löste ich in verdünntem Alkohol; das Pyrazol schied sich beim Erkalten in grossen weissen Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 56° zeigten.

Das Jodmethylat dieses Pyrazols erhielten A. Michaelis und Bindewald[2] durch Erhitzen des Pyrazols mit Jodmethyl im Überschuss unter Zusatz von etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr. Die Anlagerung erfolgte glatt bei 110°.

1) Ber. XXXII, 2409.
2) Ber. XXXIII, 2873.

Der aus Nadeln bestehende Rohrinhalt wurde zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls mit Äther gewaschen und konnte gleich weiter auf Thiopyrin verarbeitet werden.

Da dieses Jodmethylat an Schwerlöslichkeit der entsprechenden, schon vorn behandelten Verbindung des 4, 5-Dichlorpyrazols nicht nachstand, und auch hier die Ausbeuten an Bromthiopyrin mässig waren, stellte ich mir das entsprechende Chlormethylat dar.

$C_{11}\,H_{11}\,N_2\,Cl_2\,Br.$

Nach bekannter Methode behandelte ich die heisse, wässrige Lösung des Jodmethylates mit feuchtem Chlorsilber. Nach Beendigung der Reaktion wurde das abgeschiedene Jodsilber abfiltriert, ausgewaschen und das klare Filtrat mit den Waschwässern zur Trockne eingedampft Es hinterblieb eine gelbliche, harte Krystallmasse, welche sich schon in kaltem Wasser löste. Ganz rein, in weissen Nadeln krystallisierend, erhielt ich die Verbindung aus absolutem Alkohol durch Fällen mit wasserfreiem Äther. Das Chlormethylat ist leicht in Alkohol, Wasser etc. löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 204°.

Chlorbestimmung.

0,1749 g Substanz gaben 0,0791 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,03 %	11,19 %.

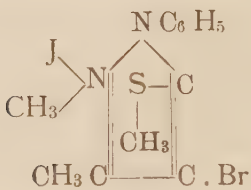
Dieses Chlormethylat verarbeitete ich in der bereits angegebenen Weise auf das 4-Bromthiopyrin.

Während des Abdestillierens des Alkohols ging die Farbe der Lösung von gelbgrün in dunkelbraun

über. Es hinterblieb zuletzt eine dunkelrote, harzige Masse, welche allmählich an der Luft fest wurde. Zur Entfernung der noch vorhandenen anorganischen Salze wurde das Thiopyrin mit Chloroform ausgezogen, abfiltriert und nach dem Verdunsten des Chloroforms mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Das 4-Bromthiopyrin krystallisiert in schönen, weissen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 178°. Die Ausbeute war gering.

Jodmethylat des 4-Bromthiopyrins.



Das Thiopyrin wurde mit Jodmethyl im Überschuss unter Zusatz von etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es bildeten sich glänzende Nadeln, welche bei 176° schmolzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich und krystallisiert aus letzterem mit einem Molekül Krystallwasser in grossen, derben Krystallen.

Wasserbestimmung.

0,2255 g Substanz zeigten nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz einen Verlust von 0,0094 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 4{,}06\ \%$	$4{,}17\ \%$.

Jodbestimmung.

0,1676 g Methyl gaben 0,0933 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 29{,}88\ \%$	$30{,}08\ \%$.

Chlormethylat des 4-Bromthiopyrins.

$C_{12}\ H_{14}\ N_2\ S\ Cl\ Br$.

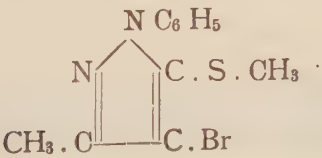
In bekannter Weise erhielt ich diese Verbindung aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit feuchtem Chlorsilber. Aus Alkohol und Äther bildeten sich in kurzer Zeit weisse, bei 186° schmelzende Nadeln.

Chlorbestimmung.

0,1953 g Chlormethylat lieferten 0,0852 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 10{,}64\ \%$	$10{,}79\ \%$.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-thiomethylpyrazol oder 4-Brompseudothiopyrin.



Diese Verbindung hatten A. Michaelis und Besson, wie bereits angegeben, aus dem Bindewaldschen Pseudothiopyrin durch Bromieren bekommen. Um dieselbe aus dem 4-Bromthiopyrin zu erhalten, destillierte ich das Jodmethylat dieser Ver-

bindung oder letztere für sich unter vermindertem Druck. Es ging bei 210° C und 18 mm Druck ein hellgelbes Öl über, welches bei nochmaligem Destillieren eine ganz reine, wasserhelle Verbindung lieferte. Die Siedetemperatur lag bei 200°, der Druck betrug 16 mm.

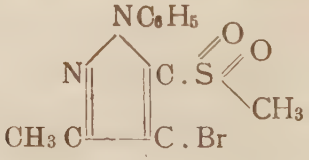
Das Öl wurde anfangs nicht fest, es krystallisierte aber beim Einimpfen die Bromverbindung aus absolutem Alkohol sehr bald aus. Endlich gelang es mir ohne Einimpfen eines Krystalles, beim fast vollständigen Verdunsten des Alkohols den bromierten Pseudokörper in grossen, messbaren Krystallen zu erhalten. Der Schmelzpunkt differirte mit dem von Besson angegebenen um ca. 4°; der Grund hierfür ist wohl in den verschieden benutzten Thermometern zu suchen. Dagegen ergab die Analyse richtige Resultate.

Brombestimmung nach Carius.

0,1604 g der Verbindung gaben 0,1069 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 28,2 %	28,36 %.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-dioxythiomethylpyrazol oder Sulfon des 4-Brompseudothiopyrins.



Das vorstehend beschriebene 4-Brompseudothio-

pyrin löste ich in Eisessig und oxydierte dasselbe mit einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde von dem abgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und das sich aus dem Filtrat abscheidende, schwer lösliche Oxydationsprodukt aus Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig umkrystallisiert. Dieses Produkt ist dem entsprechenden 4-Cl-Sulfon sehr ähnlich, zeigt grosse Schwerlöslichkeit in Wasser, dagegen ist es leicht löslich in Alkohol und in besonders hohem Masse in Eisessig. Die Verbindung krystallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1549 g Sulfon gaben bei 16 ° C und 760 mm Barometerstand 13,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,89 %	8,66 %.

Brombestimmung nach Carius.

0,1549 g Substanz lieferten 0,0928 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 25,4 %	25,39 %.

Über das 1-Parabromphenyl-3-methyl-2,5-Thiopyrazol oder Parabromthiopyrin.

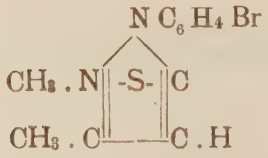
Als Ausgangsmaterial benutzte ich das von A. Michaelis und Schwabe[1] dargestellte Parabromphenyl-5-chlorpyrazol. Durch Kondensation von Parabromphenylhydrazin und Acetessigester

1) Ber. XXXIII, 2607.

erhielten sie das 1-Parabromphenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in das entsprechende Chlorpyrazol übergeführt. Der Rohrinhalt bestand aus einem dicken, rotbraunen Öl, welches, mit wenig Äther vermischt, in kaltes Wasser gegossen wurde. Das erstarrende Pyrazol wurde nach langem Auswaschen in Äther gelöst; nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine weisse, in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse. Durch Destillation im Vakuum ganz rein erhalten, krystallisierte es in der Vorlage in weissen Nadeln, welche in Wasser vollkommen unlöslich waren und bei 82° schmolzen.

An dieses Bromchlorpyrazol wurde in bekannter Weise Jodmethyl angelagert. Die erhaltene Krystallmasse löst sich leicht Wasser und hieraus krystallisieren lange, weisse, bei 254° schmelzende Nadeln. Das entsprechende Chlormethylat ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 228°.

1-Parabromphenyl-3-methyl-2, 5-thiopyrazol oder Parabromthiopyrin.



Diese Verbindung erhielt ich aus dem Jod- oder Chlormethylat des Bromchlorpyrazols in der bereits vorn angegebenen Weise.

Reagierte die alkoholische Lösung nach Zugabe der entsprechenden Menge Sulfhydrat alkalisch, so wurde Kohlendioxyd bis zur neutralen Reaktion in die Lösung eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Kalikarbonates und Abdestillieren des Alkohols hinterblieb im Kolben eine hellgelbe Krystallmasse, welche mit Chloroform behandelt wurde. Nach dem Verdunsten desselben wurde das zurückgebliebene Bromthiopyrin mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert.

Das Parabromthiopyrin bildet grosse weisse Nadeln welche bei 206 ° schmelzen. Es verhält sich allen Lösungsmitteln gegenüber wie das von A. Michaelis und Bindewald dargestellte Isomere. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, dagegen, wie alle Thiopyrine, in Chloroform sehr leicht, in Äther aber unlöslich. Infolge seiner schwach basischen Eigenschaften bildet dieses Thiopyrin, wie seine vorstehend beschriebenen Isomeren, schwer Salze. Die Ausbeute von Thiopyrin war befriedigend.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1532 g Thiopyrin gaben bei der Verbrennung 0,2613 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

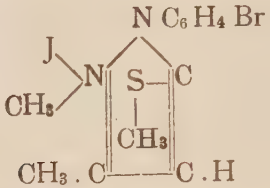
Berechnet:	Gefunden:
C = 46,64 %	46,51 %.
H = 3,88 „	4,23 „

Brombestimmung.

0,1697 g Substanz gaben 0,1124 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 28,27 %	28,18 %.

Jodmethylat des Parabromthiopyrins.



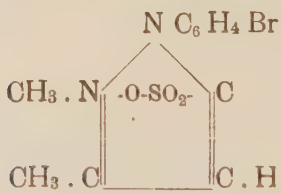
Das Thiopyrin wurde ca. $^3/_4$ Stunde am Rückflusskühler mit Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt. Nach dem Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung krystallisierte das Methylat in glänzenden, langen Nadeln; dieselben schmolzen bei 192° unter Zersetzung.

Jodbestimmung.

0,1918 g Substanz lieferten 0,1062 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 29,88 %	29,92 %.

1-Parabromphenylthiopyrintrioxyd.



Auf die heisse, wässrige Lösung des Thiopyrins liess ich längere Zeit einen Chlorstrom einwirken. Es entstand, wie bei den isomeren Thiopyrinen, eine gelbgrüne Färbung der Lösung, die gegen das Ende der Reaktion wieder verschwand; eine feste Verbindung bildete sich hierbei nicht. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb

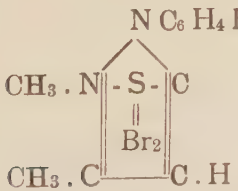
eine gelbbraune, harzige Masse, welche in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser dagegen leicht löslich war. In Eisessig zeigte sie geringe Löslichkeit. Am besten krystallisiert das Trioxyd aus Alkohol unter Zusatz von Wasser, bis zur Trübung. Nach längerem Stehen erhält man grosse glänzende Krystalle, welche gegen 320 ° schmelzen. Aus Eisessig erhielt ich Nadeln, die sich zu grösseren Büscheln zusammensetzten

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1622 g Dioxyd gaben beim Verbrennen 0,2352 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,88 %	39,54 %.
H = 3,32 „	3,52 „

Dibromid des Parabromthiopyrins.



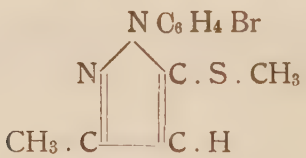
Das Thiopyrin wurde in wasserfreiem Chloroform gelöst und der Einwirkung einer Bromlösung in Chloroform überlassen. Unter starker Wärmeentwicklung bildete sich ein rotes Öl, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgehoben und zur Entfernung des anhaftenden Broms wurde die Verbindung mit Chloroform ausgewaschen. Auf Tontellern im evakuierten Exsikkator

getrocknet, erhielt ich das Dibromid als ein gelbrotes Pulver, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol oder Eisessig löste. Aus den Lösungen schied sich die Verbindung immer nur amorph bis mikrokrystallinisch ab; bei 170° schmolz sie unter Zersetzung.

Brombestimmung nach Carius.
0,1876 g Dibromid gaben 0,2416 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
3 Br = 54,17 %	54,80 %.

1-Parabromphenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol oder Parabrompseudothiopyrin.



Durch Destillation des Jodmethylates des Parabromthiopyrins oder des Thiopyrins für sich im Vakuum erhielt ich diese Verbindung. Dieselbe lässt sich nicht aus Alkohol krystallisiert erhalten und ist mit der von A. Michaelis und Besson erhaltenen 4-Bromverbindung des gewöhnlichen Bindewald'schen Pseudothiopyrins isomer.

Das 1-Parabromphenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol ist ein bei 212° C und 19 mm Druck destillierendes, wasserklares Öl, welches in der

Kältemischung zu Nadeln erstarrte, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmolzen. Die Verbindung konnte aus keinem Lösungsmittel fest erhalten werden.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1619 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,2759 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,64 %	46,47 %
H = 3,88 „	4,16 „

Salzsaures Salz des 1-Parabromphenyl-5-thiomethylpyrazols.

$C_{11} H_2 N_2 S Cl Br$.

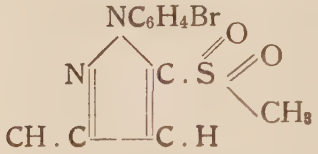
Das Thiopyrazol wurde in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und sofort filtriert. Es krystallisierte die Verbindung nach kurzer Zeit in langen, seidenglänzenden Nadeln. Dieselben wurden nach dem Abfiltrieren mit sehr verdünntem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen und zuletzt auf Tonplatten getrocknet. Das Salz zeigte den Schmelzpunkt 160°; es ist in verdünntem Alkohol und Salzsäure leicht löslich, in Äther vollkommen unlöslich.

Chlorbestimmung.

01388 g Salz gaben 0,0619 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,11 %	11,03 %.

1-Parabrompheny1-3-methyl-5-dioxythiomethyl-pyrazol oder Sulfon des Brompseudothiopyrins.



Wie bei der entsprechenden 4-Bromverbindung angegeben, wurde auch dieses Sulfon durch Oxydation des p-Bromthiomethylpyrazols in Eisessiglösung mittelst Kaliumpermanganat erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Mangansuperoxydes wurde das schon aus heisser Lösung ausfallende Sulfon aus Wasser und etwas Eisessig umkrystallisiert. Ich erhielt die Verbindung in grossen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 129 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1047 g Sulfon gaben bei 20 ° C und 766,5 mm Barometerstand 8,0 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,81 %	8,81 %

Jodmethylat dieses Sulfons.

$C_{12}H_{14}N_2SBrJ$.

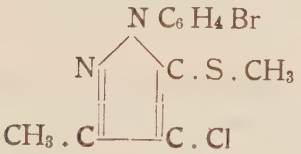
Das Sulfon wurde mit Jodmethyl im Überschuss unter Zusatz von etwas Methylalkohol 4 Stunden auf 110 ° im Einschmelzrohr erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte das Methylat in gelben Nadeln aus. Der Rohrinhalt wurde zur Entfernung des Jodmethyls mit Äther gewaschen und lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 201 °.

Jodbestimmung.

0,1749 g Substanz ergaben 0,0903 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 27,79 %	28,01 %

1-Parabromphenyl-3-methyl-4-chlor-5-thiomethyl-pyrazol.



Das Parabromthiomethylpyrazol wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid 5 Stunden lang auf 120 ° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war nur mässiger Druck vorhanden, und der Inhalt bestand zum grössten Teil aus gelben Nadeln. Zur Zerstörung des unverändert gebliebenen Pentachlorides behandelte ich das Reaktionsprodukt mit Wasser. Durch die auftretende Reaktionswärme gingen die Krystalle in ein in Wasser unlösliches Öl über, während sich aus dem Pentachlorid Phosphorsäure bildete. Das Öl wurde ausgeäthert, im Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt und der ätherische Auszug mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, um die letzten Spuren von Wasser zu beseitigen. Nach dem Abfiltrieren des Carbonats wurde der Äther auf dem Wasserbad verdunstet. Es hinterblieb ein dickes, rotgelbes Öl, welches sich auf keine Weise fest erhalten liess; im Vakuum ist es leicht destillierbar.

Chlorbestimmung neben Brom.

Die Verbindung wurde nach Carius 12 Stunden auf 250—275° erhitzt; das gebildete Halogensilber wurde abfiltriert, ausgewaschen und nach längerem Trocknen gewogen. Dann wurde das Gesamthalogen in einem Roséschen Tiegel durch einen Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt; nachdem dasselbe gewogen, wurde aus den beiden Wägungen Chlor resp. Brom ermittelt.

0,2019 g Substanz gaben 0,2125 g Halogensilber. Nach dem Erhitzen im Chlorstrom lieferten:

0,2019 g Substanz	=	0,1836 g Ag Cl
Gewichtsabnahme	=	0,0289 g
gewogenes Ag Cl	=	0,0904 g
„ Ag Br	=	0,1221 g

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,18 %	11,07 %
Br = 25,24 „	25,73 „

1-Parabromphenyl-3-methyl-4-Brom-5-thiomethyl-pyrazol.

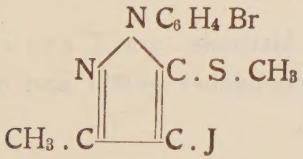
Auf die Lösung des Thiomethylpyrazols in wasserfreiem Chloroform liess ich tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform einwirken. Unter sehr starker Wärme- und Bromwasserstoffentwicklung färbte sich die Lösung erst gelb, dann dunkelrot.

Nach längerem Stehen wurde die Chloroformlösung mehrmals mit Wasser und Sodalösung ausgeschüttelt, um das überschüssige Brom zu entfernen. Die Lösung nahm eine hellgelbe Farbe an. Nach Abtrennen im Scheidetrichter hinterblieb nach dem Verdunsten des Chloroforms eine ziemlich feste Masse. Dieselbe gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol gut ausgebildete, messbare Krystalle, welche den Schmelzpunkt 66 ° zeigten.

Brombestimmung nach Carius.
0,1715 g Substanz gaben 0,1780 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
2 Br = 44,19 %	44,16 %.

1-Parabromphenyl-3-methyl-4-jod-5-thiomethyl-pyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich das Thiopyrazol in wasserfreiem Chloroform und fügte in kleinen Portionen eine Lösung von Jod in Chloroform hinzu. Zur Entfernung der gebildeten Jodwasserstoffsäure fügte ich der Lösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd hinzu. Es bildete sich sofort Quecksilberjodid. Die Lösung färbte sich schwachrot bis violett. Nach dem Abfiltrieren des Queck-

silbersalzes und langsamem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein durch Jod tief dunkel gefärbtes Öl, welches weder durch eine Kältemischung noch durch Reiben oder langes Stehenlassen fest wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Jodes behandelte ich das Öl mit heisser, verdünnter Natronlauge. Beim Ausäthern ging das Öl in Lösung und konnte im Scheidetrichter von der Lauge getrennt werden. Nach dem Trocknen der Lösung mit Kaliumcarbonat wurde der Äther verdampft; es hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches sich in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löste, aber nicht fest wurde. Nach mehreren Versuchen gelang es mir, die Verbindung durch langes Stehenlassen der alkoholischen Lösung im Exsikkator in grossen, seideglänzenden Krystallen zu erhalten, welche bei 86° schmolzen.

Brom- neben Jodbestimmung.

Nach der Methode von Carius wurde das Halogen als Halogensilber gefällt und daraus Jod und Brom berechnet.

Ausserdem wurde eine Trennung des Gesamthalogens durch eine mässig konzentrierte Ammoniaklösung vorgenommen.

Nur das Bromsilber (mit geringen Spuren von AgJ) geht in Lösung und wird durch Salpetersäure wieder gefällt. Aus den beiden Silberverbindungen lässt sich Jod und Brom berechnen.

0,2118 g Substanz gaben 0,2205 g Halogensilber durch Ammoniak getrennt:

Rückstand = 0,1187 g Ag J.
Wiedergefälltes = 0,1018 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,05 %	30,21 %
Br = 19,6 „	20,4 „

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.